



Europäisches
Patentamt



European
Patent Office

Office européen
des brevets

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

00118640.2

Der Präsident des Europäischen Patentamts:
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office
Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

I.L.C. HATTEN-HECKMAN

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE, 15/08/01
T.A. HAYE T.F.



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation

Anmeldung Nr.
Application no.
Demande n° 00118640.2

Anmeldetag
Date of filing
Date de dépôt: 29/08/00 ✓

Anmelder.
Applicant(s)
Demandeur(s)
Enthone-Om1 (Deutschland) GmbH
41460 Neuss
GERMANY

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention
Titre de l'invention
Verfahren zur Reinigung eines Elektrolyten

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat State Pays	Tag Date	Aktenzeichen File no. Numéro de dépôt:
------------------------	-------------	--

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification
Classification internationale des brevets
C25D21/18, C23C18/16

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten:
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE/TR
Etats contractants désignés lors du dépôt

Bemerkungen
Remarks
Remarques

Enthone-OMI (Deutschland) GmbH
Heerdterbuschstraße 1 - 3

41460 Neuss

EPO - Munich
66
29. Aug. 2000

Verfahren zur Reinigung eines Elektrolyten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung eines Elektrolyten sowie ferner eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Das elektrolytische Abscheiden von Metallen aus dissoziierten Lösungen ihrer Salze ist aus dem Stand der Technik hinlänglich bekannt und in der Praxis vielfach eingesetzt. In den als Elektrolyte bezeichneten Metalllösungen liegen die Salze in aufgespaltener Form als Ionen vor. Elektrolyte können grundsätzlich wässrige oder metallorganische Systeme sowie auch Salzschmelzen sein, wobei abgesehen von der Aluminumabscheidung aus organischen Elektrolyten, in der Galvotechnik insbesondere wässrige Elektrolyte bevorzugt eingesetzt werden.

Ionen sind elektrisch geladene Atome oder Atomgruppen, die infolge ihrer elektrischen Ladung den Strom leiten können. Dabei kann die elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte durch Zugabe von Säuren oder Alkalien bzw. deren Salze weiter verbessert werden.

Vor dem Schritt der eigentlichen elektrolytischen Metallbeschichtung ist es in der Regel erforderlich, die zu beschichtenden Substrate unterschiedlichen Vorbehandlungsschritten zu unterziehen. Hierzu gehört beispielsweise das Entfetten, das Beizen, das Konditionieren sowie im Falle von nicht-leitenden Substraten das Aufbringen von leitenden Basisschichten. Zur Durchführung derartiger vorbereitender Schritte sind zumeist Chemikalienbänder vorgesehen, in die die noch zu beschichtenden Substrate eingetaucht werden. Obwohl einem jeden dieser Vorbereitungs-

schritte in der Regel ein entsprechender Spülvorgang zur Reinigung des Substrats nachgeschaltet ist, kann eine Übertragung ungewünschter Chemikalien in den Elektrolyten schließlich nicht verhindert werden, so daß sich ungewollt eine Verschmutzung des Elektrolyten einstellt.

Die Qualität einer durch elektrolytische Metallabscheidung erzeugten Metallschicht hängt maßgeblich von der Elektrolytzusammensetzung ab. Insofern ist es ständiges Bestreben, eine Verunreinigung des Elektrolyten und damit eine Änderung der Elektrolytzusammensetzung zu vermeiden. Da aber ein Übertrag der aus den vorgeschalteten Bearbeitungsschritten stammenden Chemikalien nicht wirkungsvoll verhindert werden kann, stellt sich über die Verwendungsdauer des Elektrolyten ein immer größer werdender Verschmutzungsgrad ein. Mit Überschreitung einer bestimmten Verunreinigungskonzentration ist der Elektrolyt dann nicht mehr gebrauchsfähig und muß ersetzt werden.

Von Nachteil ist zudem, daß mit steigendem Verschmutzungsgrad des Elektrolyten zugleich die Wahrscheinlichkeit steigt, daß im Elektrolyten befindliche Verunreinigungen ungewollt in die Gitterstruktur der sich abscheidenden Metallschicht absorbiert oder mit eingebaut werden und es so zu fehlerhaften Metallschichtausbildungen kommt. Um dies zu vermeiden, ist es erforderlich, einen verschmutzten Elektrolyten frühzeitig gegen einen frischen, keine Verunreinigungen aufweisenden Elektrolyten auszutauschen. Insbesondere vor dem Hintergrund einer umweltfreundlichen Entsorgung ist dies zumeist sehr aufwendig und nicht zuletzt kostenintensiv.

Eine zusätzliche Verunreinigung des Elektrolyten tritt zudem bei der außenstromlosen Metallabscheidung auf. So scheidet sich beispielsweise beim Ionenaustauschverfahren das edlere Metall durch Ionenaustausch auf dem unedleren Metall ab, welches seinerseits dabei als Ion in Lösung geht. In der Konsequenz bedeutet dies, daß sich mit fortschreitender Dauer der Metallabscheidung die Ionenkonzentration des unedleren Metalls im Elektrolyten erhöht. Die Wiederverwendbarkeit derartiger Elektrolyte ist nur bedingt möglich, da mit Überschreiten einer bestimmten Ionenkonzentration die Gebrauchsfähigkeit des Elektrolyten nicht mehr gegeben ist und er gegen einen frischen Elektrolyten auszutauschen ist. Zudem steigt mit anwachsender Ionenkonzentration im

Elektrolyten die Einbaufehlerrate an, wobei im Zuge der Abscheidung des edleren Metalls auch Ionen des unedleren Metalls mitgerissen und in ungewünschter Weise in die Metallgitterstruktur eingebaut werden können. Hierbei gilt: Je größer die Fremdionenkonzentration, desto größer die Fehlereinbaurate. Mithin setzt die stromlose Metallabscheidung zur Erzielung einer gleichbleibend guten Qualität voraus, daß der Elektrolyt hinsichtlich der Fremdionenkonzentration ständig überwacht und mit Überschreiten einer vorgebaren Maximalkonzentration ausgetauscht wird. Nicht nur vor dem Hintergrund einer umweltgerechten Entsorgung ist der Austausch eines verunreinigten Elektrolyten gegen einen frischen Elektrolyten von Nachteil, auch bleiben die wertvollen Rohstoffe in Form der im Elektrolyten gelösten Metallionen ungenutzt.

Hinzu kommt ferner, daß galvanische Bäder, sowie auch stromlose Bäder, anorganische und organische Zusätze enthalten. Diese Stoffe werden zeit- und wirkungsabhängig (d.h. in Abhängigkeit der Stromdichte, des Potentials oder der Temperatur) verändert bzw. abgebaut. Dabei ändert sich die Menge der Komponenten wie auch deren chemische Zusammensetzung. Die Abbau- bzw. Umwandlungsprodukte stören die galvanische oder stromlose Abscheidung. Diese Stoffe müssen deshalb aus den Bädern entfernt werden.

Vom Vorgenannten ausgehend liegt der Erfindung daher die Aufgabe zugrunde, unter Vermeidung der oben so genannten Nachteile ein Verfahren zur Reinigung eines Elektrolyten bereitzustellen, das insbesondere vor dem Hintergrund einer umweltgerechten Ressourcennutzung eine Wiederverwendung des Elektrolyten ermöglicht und das zur Aufrechterhaltung einer gleichbleibend guten Abscheidungsqualität die Elektrolytzusammensetzung über die Dauer einer Metallabscheidung im wesentlichen konstant hält. Zudem soll mit der Erfindung eine entsprechende Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Verfügung gestellt werden.

Zur Lösung der Aufgabe wird mit der Erfindung ein Verfahren zur Reinigung eines Elektrolyten vorgeschlagen, bei dem der Elektrolyt mit einer Wirkoberfläche einer für aus dem Elektrolyten zu entfernende Verunreinigungen durchlässigen Trenneinheit in Kontakt gebracht wird und bei dem eine Reinigungsflüssigkeit bereitgestellt und mit einer anderen Wirkoberfläche der Trenneinheit in Kontakt

gebracht wird, wobei für einen Übergang der Verunreinigungen aus dem Elektrolyten in die Reinigungsflüssigkeit die Verunreinigungskonzentration der Reinigungsflüssigkeit zur Aufrechterhaltung eines Triebkraftgradienten zwischen Elektrolyt und Reinigungsflüssigkeit für die Dauer des Reinigungsvorgangs aufrecht erhalten wird.

Kerngedanke der Erfindung ist mithin, den verunreinigten Elektrolyten unter Verwendung einer entsprechenden Reinigungsflüssigkeit von Verunreinigungen zu befreien und so auf umweltgerechte Weise einen wiederverwendbaren Elektrolyten bereitzustellen. Die Reinigung des Elektrolyten kann hierbei entweder kontinuierlich, d.h. während des Metallabscheidevorgangs oder aber im Sinne eines Recyclings im Anschluß an einen erfolgten Metallabscheidevorgang durchgeführt werden. Von Vorteil ist in beiden Fällen, daß das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren auf einfache Weise in bestehende Arbeitsabläufe integrierbar ist und der verunreinigte Elektrolyt kostengünstig und vor allem umweltverträglich gereinigt wird.

Mit dem Verfahren ist vorgesehen, daß der Elektrolyt mit einer Wirkoberfläche einer Trenneinheit in Kontakt gebracht wird. Diese Trenneinheit ist für solche Verunreinigungen durchlässig, die es aus dem Elektrolyten zu entfernen gilt. Derlei Verunreinigung sind beispielsweise aus vorgeschalteten Verfahrensschritten stammende Ionen, wie beispielsweise Fremdmetallionen oder Ionen von Halogenen, bzw. Moleküle, wie beispielsweise Polymermoleküle oder Spalt- bzw. Abbauprodukte von organischen oder anorganischen Zusätzen.

Mit dem Verfahren wird ferner eine Reinigungsflüssigkeit bereitgestellt, die mit einer anderen Wirkoberfläche derselben Trenneinheit in Kontakt gebracht wird. Somit stehen der zu reinigende Elektrolyt und die Reinigungsflüssigkeit nicht direkt strömungstechnisch miteinander in Verbindung, doch wird über die durchlässige Trenneinheit die Möglichkeit bereitgestellt, daß Verunreinigungen von der einen Seite der Trennwand auf die andere Seite der Trennwand übergehen können. Um sicher zu stellen, daß ein Übergang der Verunreinigungen aus dem Elektrolyten in die Reinigungsflüssigkeit stattfindet, wird mit der Erfindung vorgeschlagen, daß die Verunreinigungskonzentration der Reinigungsflüssigkeit zur Aufrechterhaltung eines Triebkraftgradienten zwischen Elektrolyt und Reinigungsflüssigkeit zu-

mindest für die Dauer des Reinigungsvorgangs geringer gehalten wird als diejenigen des Elektrolyten.

Dabei ist im Sinne der Erfindung unter Triebkraftgradient der Gradient des chemischen bzw. des elektrochemischen Potentials zu verstehen.

Aufgrund des herrschenden Triebkraft- oder Potentialgradienten zwischen Elektrolyt und Reinigungsflüssigkeit werden im Elektrolyt befindliche Verunreinigungen dazu veranlaßt, durch die Trenneinheit hindurch in die Reinigungsflüssigkeit zu diffundieren. Dabei findet ein Übergang der Verunreinigungen vom Elektrolyten in die Reinigungsflüssigkeit erst dann nicht mehr statt, wenn der Triebkraftgradient gleich Null, d.h. das chemische Potential im Elektrolyten gleich der in der Reinigungsflüssigkeit ist. Wird also die Verunreinigungskonzentration in der Reinigungsflüssigkeit gegenüber der im Elektrolyt geringer gehalten, so herrscht ein Konzentrationsgefälle vom Elektrolyten in Richtung Reinigungsflüssigkeit und es findet ein Übergang der Verunreinigungen aus dem Elektrolyten in die Reinigungsflüssigkeit statt.

Auch besteht die Möglichkeit, sowohl die Reinigungsflüssigkeit als auch die Trenneinheit selektiv auszuführen, d.h. Stoffe in die Reinigungsflüssigkeit einzubringen oder in die Trenneinheit einzuarbeiten, die bewirken, daß auch entgegen eines bestehenden Potentialgradienten Verunreinigungen aus dem Elektrolyten heraus über die Trenneinheit in die Reinigungsflüssigkeit transportiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eröffnet auf einfache und effizienter Weise die Reinigung eines Elektrolyten, so daß dieser in vorteilhafter Weise einer Wiederverwendung zugeführt werden kann. Zudem ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren die Elektrolytzusammensetzung über die Dauer eines Metallscheidevorgangs im wesentlichen konstant zu halten, womit eine reproduzierbar gute Metallscheidungsqualität erreicht wird.

Gemäß einem Merkmal der Erfindung wird die Verunreinigungskonzentration der Reinigungsflüssigkeit unterhalb einer vorgebbaren Sollkonzentration gehalten. Dies stellt ein gleichbleibend gutes Metallscheidungsergebnis sicher. Zudem

wird mit der Vorgabe einer nicht zu überschreitenden Sollkonzentration eine Meßvorgabe bereitgestellt, die meßtechnisch überprüfbar ist. So kann beispielsweise vorgesehen sein, daß mit Überschreitung einer vorgebbaren Sollkonzentration ein Alarmsignal ausgelöst wird, das darauf hinweist, daß die Verschmutzungskonzentration der Reinigungsflüssigkeit zu hoch ist, als daß eine effektive Reinigung des Elektrolyten weiterhin gewährleistet werden kann. Somit wird sichergestellt, daß ein Austausch der Reinigungsflüssigkeit frühzeitig vorgenommen werden kann und das Metallabscheidungsergebnis im Elektrolyten durch eine verschlechterte Reinigungswirkung nicht beeinträchtigt wird.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung ist vorgesehen, daß die Reinigungsflüssigkeit über die Dauer des Reinigungsvorgangs verdünnt bzw. regeneriert wird. Mit dieser einfachen Maßnahme wird eine Senkung der Verunreinigungskonzentration in der Reinigungsflüssigkeit erzielt, wobei der Zusammenhang zwischen Verdünnung und Konzentrationssenkung proportional ist. Die Reinigung kann dabei kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen und im Kreislauf betrieben werden.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung ist vorgesehen, daß die Verunreinigungen aus der Reinigungsflüssigkeit entfernt werden. Hierzu kann beispielsweise vorgesehen sein, daß die Reinigungsflüssigkeit abdestilliert bzw. in anderer Form rein zurückgewonnen wird. In vorteilhafter Weise wird hierdurch zum einen eine Senkung der Verunreinigungskonzentration in der Reinigungsflüssigkeit bei gleichbleibendem Reinigungsflüssigkeitsvolumen erzielt, zum anderen ermöglicht das Herauslösen der Verunreinigungen eine Wiederverwertung. Dies bietet sich insbesondere bei der Verwendung eines Elektrolyten zur stromlosen Metallabscheidung an, bei welchem die Verunreinigungen durch die im Elektrolyten gelösten Metallionen des unedleren Metalls gebildet sind.

Gemäß einem besonderen Vorschlag der Erfindung werden die Verunreinigungen aus der Reinigungsflüssigkeit dadurch entfernt, daß die Verunreinigungen chemisch gebunden und aus der Reinigungsflüssigkeit ausgefällt werden. So können der Reinigungsflüssigkeit je nach auszufällender Verunreinigung entsprechende Ionen zugesetzt werden, die die aus der Reinigungsflüssigkeit zu entfernenden Verunreinigungen chemisch binden und so die Möglichkeit des einfachen Aus-

scheidens, beispielsweise durch Ausfällen, ermöglichen. Auch kann vorgesehen sein, die Verunreinigungen mittels Filtern aus der Reinigungsflüssigkeit zu entfernen, bzw. die Reinigungsflüssigkeit selbst rein zurückzugewinnen. Dies kann beispielsweise durch Destillation, Membrandestillation oder Ausfrieren erfolgen.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung werden der Elektrolyt und/oder die Reinigungsflüssigkeit jeweils relativ zu ihrer jeweiligen Wirkoberfläche der Trenneinheit bewegt. Hierdurch wird die Reinigungswirkung in vorteilhafter Weise erhöht. Dies ist dadurch begründet, daß aus dem Elektrolyten in die Reinigungsflüssigkeit diffundierte Verunreinigungen direkt nach einem Übergang von der Wirkoberfläche der Trenneinheit weg bewegt werden, so daß ein möglichst hoher Triebkraft- bzw. Potentialgradient in nächster Umgebung der Trenneinheit aufrechterhalten wird.

Zudem kann gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung vorgesehen sein, daß die strömungstechnisch voneinander unabhängigen Systeme des Elektrolyten und der Reinigungsflüssigkeit in Systemkreisläufen geführt werden, die einander entgegengesetzte Strömungsrichtungen aufweisen. Auch durch diese Maßnahme wird die Aufrechterhaltung eines möglichst hohen Triebkraftgradienten in unmittelbarer Nähe der Trenneinheit begünstigt.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung werden in Abhängigkeit des zu erzielenden Reinigungsgrads die intensiven Zustandsgrößen des Elektrolyten und/oder der Reinigungsflüssigkeit über die Dauer des Reinigungsvorgangs variiert. Zu den intensiven Zustandsgrößen gehören insbesondere der Druck sowie die Temperatur.

Im Hinblick auf die Vorrichtung wird zur Lösung der Aufgabe vorgeschlagen, eine Vorrichtung, gekennzeichnet durch zwei mittels einer für aus dem Elektrolyten zu entfernende Verunreinigungen durchlässigen Trenneinheit strömungstechnisch voneinander getrennt angeordnete Volumenbereiche, wobei der eine Volumenbereich der Aufnahme des zu reinigenden Elektrolyten und der andere Volumenbereich der Aufnahme der Reinigungsflüssigkeit dient.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die hier vorgeschlagene Vorrichtung im wesentlichen durch zwei Volumenbereiche gekennzeichnet, die durch Zwischenordnung einer Trenneinheit strömungstechnisch voneinander getrennt sind. Wie oben bereits ausgeführt, ist die Trenneinheit durchlässig für diejenigen Verunreinigungen, die es aus dem Elektrolyten zu entfernen gilt. Der eine Volumenbereich dient dabei der Aufnahme des Elektrolyten, wohingegen der andere Volumenbereich der Aufnahme der Reinigungsflüssigkeit dient. Die Volumenbereiche sind mithin unter Zwischenordnung der Trenneinheit strömungstechnisch einander nebengeordnet, so daß eine Vermischung von Elektrolyt und Reinigungsflüssigkeit nicht stattfindet.

Die Trenneinheit der Vorrichtung ist gemäß einem ersten Vorschlag der Erfindung porös oder flüssigkeitsdicht ausgestaltet. Die Struktur der Trenneinheit ist dabei dergestalt, daß es nur den Verunreinigungen aufgrund des anliegenden Triebkraftgradienten möglich ist, aus dem Elektrolyten heraus durch die Trenneinheit hindurch in die Reinigungsflüssigkeit zu diffundieren. Beispiel für eine poröse Trenneinheit ist ein nach Art eines Schwamms ausgehärteter Grafitschaum. Zudem können auch Materialien wie PP, PE, Keramiken, Metalle oder andere geeignete Werkstoffe eingesetzt werden. Ferner können für die Ausbildung einer dichten Trenneinheit Kombinationen aus porösen und nicht porösen Materialien bzw. eine andere Struktur aufweisenden Materialien eingesetzt werden.

Gemäß einem besonderen Merkmal der Erfindung ist die Trenneinheit ein Membranmodul, z.B. in Form einer Hohlfaser-, Kapilar- oder Flachmembran. Diese ist aus einer Vielzahl nebengeordneter Trennelemente gebildet und erlaubt in Abhängigkeit der Wirkoberfläche der Membran und/oder der Membrandicke den Durchlaß von Verunreinigungen. Mit anderen Worten: Über die Ausgestaltung der Trennelemente der Membranmodule ist der permierende Massenstrom einstellbar.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung ist vorgesehen, daß die den Volumenbereich des Elektrolyten umschließenden Wandungen aus einem Inertmaterial gebildet sind. Hierdurch wird in vorteilhafter Weise sichergestellt, daß die aus dem Elektrolyt zu entfernenden Verunreinigungen in ihrer Gesamtheit tatsächlich in die Reinigungsflüssigkeit übergehen und sich nicht in unerwünschter

Weise an die den Volumenbereich des Elektrolyten umschließenden Wandungen anhaften. Zudem wird damit sichergestellt, daß nicht der Elektrolyt selbst mit dem Wandungsmaterial unter Ausbildungen unerwünschter Verunreinigungen reagiert.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung sind die Volumenbereiche Aufnahmebehälter. Hierbei dient, wie bereits oben ausgeführt, der eine Aufnahmebehälter der Aufnahme des Elektrolyten und der andere Aufnahmebehälter der Aufnahme der Reinigungsflüssigkeit. Anstelle eines Aufnahmebehälters, beispielsweise in Form einer Wanne, kann der Volumenbereich auch in anderer Weise ausgebildet sein, wobei lediglich entscheidend ist, daß die beiden Volumenbereiche ein jeweils separates System ausbilden und der Elektrolyt sowie der Reinigungsflüssigkeit strömungstechnisch voneinander unabhängig sind.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung ist vorgesehen, daß wenigstens ein Volumenbereich an eine Umwälzeinrichtung angeschlossen ist. Als Umwälzeinrichtung kann beispielsweise ein Rührstab vorgesehen sein. Dieser mischt die im Volumenbereich befindliche Flüssigkeit auf und sorgt somit dafür, daß eine über den gesamten Volumenbereich gleichbleibende Konzentration an Verunreinigungen vorherrscht. Alternativ hierzu kann als Umwälzeinrichtung auch eine Flüssigkeitspumpe vorgesehen sein. Anders als ein Rührstab sorgt eine Flüssigkeitspumpe für eine gleichmäßige und in der Richtung vorgebbare Strömungsbewegung. Für den Fall, daß beide Volumenbereiche jeweils an eine separate Flüssigkeitsförderpumpe angeschlossen werden, kann vorgesehen sein, daß Elektrolyt und Reinigungsflüssigkeit entweder gegensinnig oder gleichsinnig an der Wirkoberfläche der Trenneinheit vorbeiströmen. Der besondere Vorteil einer Umwälzeinrichtung in Form einer Pumpe besteht darin, daß infolge der Strömbewegung die in die Reinigungsflüssigkeit undiffundierten Verunreinigungen unmittelbar nach Übergang in die Reinigungsflüssigkeit aus der unmittelbaren Nähe der Wirkoberfläche der Trenneinheit weg transportiert werden. Auf diese Weise kann ein optimierter Triebkraftgradient aufrechterhalten werden.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung ist vorgesehen, daß die Strömungsgeschwindigkeiten in den Volumenbereichen einstellbar sind. Hierdurch kann sowohl eine optimierte Konzentrationsverteilung, als auch ein optimierter Partialdruck eingestellt werden. Darüber hinaus ist vorgesehen, daß die Reini-

gungsleistung des erfindungsgemäßen Verfahrens durch eine Einstellung der intensiven Zustandsgrößen des Elektrolyten und/oder der Reinigungsflüssigkeit einstellbar ist.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung anhand der nachfolgenden Figur, die in schematischer Darstellung das erfindungsgemäße Verfahren zeigt.

Dargestellt ist in der Figur ein Elektrolyt-Volumensystem 10 sowie ein Reinigungsflüssigkeit-Volumensystem 20. Getrennt sind diese beiden Volumensysteme 10 und 20 durch eine gemeinsame Trenneinheit 3.

Das Elektrolyt-Volumensystem 10 umfaßt einen Behälter 11, eine Flüssigkeitsleitung 12 sowie eine Umwälzeinrichtung in Form einer Pumpe 13, deren Förderrichtung nach Wahl einstellbar ist. Inhalt des Behälters 11 ist der zu reinigende Elektrolyt 1.

Das Reinigungsflüssigkeit-Volumensystem 20 umfaßt einen Behälter 21, eine Flüssigkeitsleitung 22 sowie eine Umwälzeinrichtung in Form einer Pumpe 23. Vorzugsweise ist die Förderrichtung der Pumpe 23 frei wählbar. Inhalt des Behälters 21 ist eine Reinigungsflüssigkeit 2.

Der Elektrolyt 1 sowie die Reinigungsflüssigkeit 2 sind strömungstechnisch von einander unabhängig. Die Trenneinheit 3 ist durchlässig für die aus dem Elektrolyten zu entfernenden Verunreinigungen und kann beispielsweise als Hohlfasermembran ausgestaltet sein. Über die Pumpen 13 und 23 werden zum einen der Elektrolyt 1 und zum anderen die Reinigungsflüssigkeit 2 in Bewegung gehalten, wobei sie in entgegengesetzter bzw. gleicher Richtung an der Trenneinheit 3 vorbei geführt werden.

Die im Elektrolyt 1 befindlichen Verunreinigungen sind in der Figur durch Punkte dargestellt. Wie der Figur deutlich zu entnehmen ist, befinden sich in der dargestellten Situation ausschließlich Verunreinigungen im Elektrolyten, nicht aber in der Reinigungsflüssigkeit. Der Verunreinigungskonzentrationsgradient zwischen Elektrolyt und Reinigungsflüssigkeit nimmt somit in der hier dargestellten Situation

ein Maximum an. Aufgrund dieses Triebkraftgradienten sind die im Elektrolyt 1 befindlichen Verunreinigungen bestrebt, durch die durchlässige Trenneinheit 3 hindurch in die Reinigungsflüssigkeit 2 zu diffundieren. Im Umkehrschluß heißt dies, daß der Triebkraft- bzw. Potentialgradient dann Null ist, wenn die Verunreinigungskonzentration im Elektrolyten 1 identisch ist mit derjenigen in der Reinigungsflüssigkeit 2. In einem solchen Fall würde die Reinigung des Elektrolyten nicht weiter voranschreiten.

Erfnungsgemäß ist vorgesehen, daß für die Dauer des Reinigungsvorgangs die Verunreinigungskonzentration der Reinigungsflüssigkeit 2 geringer gehalten wird als diejenige des Elektrolyten 1, d.h. der Triebkraftgradient stets größer Null ist. Dabei kann das Niedrighalten der Verunreinigungskonzentration der Reinigungsflüssigkeit 2 dauerhaft und kontinuierlich, d.h. während einer elektrolytischen Metallabscheidung, erfolgen oder aber alternativ hierzu im Anschluß an eine erfolgte Metallabscheidung im Sinne einer Wiederaufbereitung des Elektrolyten durchgeführt werden.

Um die Verunreinigungskonzentration der Reinigungsflüssigkeit 2 geringer als diejenige des Elektrolyten 1 zu halten werden mit der Figur zwei alternative Vorschläge unterbreitet, die auch kombiniert eingesetzt werden können. Dies ist zum einen die Stofftrenneinrichtung 4. Aufgabe der Stofftrenneinrichtung 4 ist es, die in gelöster Form vorliegenden Verunreinigungen, beispielsweise Ionen, die aus dem Elektrolyten 1 in die Reinigungsflüssigkeit 2 übergegangen sind, auszufällen und dem Reinigungsflüssigkeit-Volumensystem 20 zu entziehen bzw. die Reinigungsflüssigkeit selbst durch beispielsweise Destillation abzutrennen. Dies hat zwei Vorteile. Zum einen wird bei gleichbleibendem Reinigungsflüssigkeitsvolumen eine Verringerung der in der Reinigungsflüssigkeit 2 befindlichen Verunreinigungen erreicht, zum anderen können die so ausgefällten Verunreinigungen wieder verwendet werden. Dies bietet sich beispielsweise dann an, wenn der Elektrolyt 1 zur Entmetallisierung eingesetzt wird und die Möglichkeit der Wiedergewinnung wertvoller Metalle besteht. Diese erste Alternative der Reinigung beruht mithin darauf, der Reinigungsflüssigkeit entweder die aus dem Elektrolyten aufgenommenen Verunreinigungen zu entziehen, was beispielsweise durch Filtern erreicht werden kann, oder aber die Reinigungsflüssigkeit selbst durch geeignete Maßnahmen, beispielsweise durch Abdestillieren,

rückzugewinnen. Unabhängig davon, welche Verfahrensalternative gewählt wird, entscheidend ist, daß die Reinigung kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgt und im Kreislauf betrieben werden kann, so daß für einen einwandfreien Zustand der Reinigungsflüssigkeit Sorge getragen werden kann. Die zweite Alternative zur Reduzierung der Verunreinigungskonzentration der Reinigungsflüssigkeit 2 besteht in der Verdünnung. Zu diesem Zweck ist ein Reservoir 7 mit Verdünnungsflüssigkeit, beispielsweise Wasser, vorgesehen. Dies ist über eine Leitung 8 mit der Flüssigkeitsleitung 22 verbunden. Über ein Ventil 5 kann die Leitung 8 abgesperrt werden, wobei nach Bedarf durch ein Öffnen des Ventils 5 Verdünnungsflüssigkeit aus dem Reservoir 7 in die Flüssigkeitsleitung 22 überführt werden kann. Zur Überführung der Verdünnungsflüssigkeit ist eine Pumpe 6 vorgesehen. Diese alternative Möglichkeit der Konzentrationsminderung ist auf einfacher Weise realisierbar. Dabei ist der Grad der Verdünnung proportional zur Konzentrationsabsenkung.

Gemäß einem besonders vorteilhaften Vorgang können die beiden zuvor genannten alternativen Möglichkeiten auch miteinander kombiniert werden. In diesem Zusammenhang kann beispielsweise vorgesehen sein, die Reinigungsflüssigkeit kontinuierlich zu verdünnen und im gleichen Maße, wie Verdünnungsflüssigkeit zugeführt wird, verunreinigte Reinigungsflüssigkeit abzuziehen. Diese Mengen an verunreinigter Reinigungsflüssigkeit kann dann gemäß erster Alternative vorzugsweise in der Form gereinigt werden, daß im Endergebnis gereinigte und wiederverwendbare Reinigungsflüssigkeit zur Verfügung steht. Diese kann dann dem Kreislauf wieder zugeführt werden, wobei in gleicher Menge, wie gereinigte Flüssigkeit zugegeben wird, verunreinigte Flüssigkeit abgenommen und gereinigt werden. Die Kombination beider alternativer Wiedergewinnungsmöglichkeiten bietet den Vorteil, daß die aus dem Kreislauf abgetrennte Reinigungsflüssigkeit außerhalb des Kreislaufes von Verunreinigungen befreit werden kann, dennoch zugleich die Menge an der im Kreislauf befindlichen Reinigungsflüssigkeit konstant gehalten werden kann. Somit wird es möglich, eine gleichbleibende Verunreinigungskonzentration der Reinigungsflüssigkeit kontrolliert aufrechtzuerhalten, d.h. dafür Sorge zu tragen, daß eine bestimmte Verunreinigungskonzentration der Reinigungsflüssigkeit nicht überschritten wird, und zugleich entnommene Reinigungsflüssigkeit kontinuierlich zu reinigen, d.h. von unerwünschten Verunreinigungen zu befreien.

Gemäß einem besonderen Vorteil der Erfindung kann vorgesehen sein, daß die Reinigungsflüssigkeit 2 und/oder die Trenneinheit 3 durch die Zugabe entsprechender Stoffe selektiv ausgebildet wird, d.h. entweder nur bestimmte Verunreinigungen aus dem Elektrolyten herausgelöst werden können oder bestimmte Verunreinigungen auch entgegen des Potentialgradienten aus dem Elektrolyten heraus in die Reinigungsflüssigkeit transportiert werden können. Durch diese Maßnahme wird erreicht, daß gezielt ganz bestimmte Verunreinigungen aus dem Elektrolyten entfernt werden können, wobei ein Herausziehen der Verunreinigungen aus dem Elektrolyten auch noch entgegen eines Triebkraft- oder Potentialgradienten möglich ist. Hierbei kann der selektive Stofftransport durch verschiedenartige Maßnahmen erreicht werden. So kann die Selektivität der Reinigungsflüssigkeit selbst eingestellt werden. Dies kann beispielsweise durch Complex- oder Clusterbildner erreicht werden. Ferner können der Reinigungsflüssigkeit auf bestimmte Verunreinigungen ausgerichtete Lösungsmittel oder Mischungen geeigneter Lösungsmittel zugegeben werden. Darüber hinaus können die intensiven Prozeßbedingungen variiert werden und einen selektiven Stofftransport bedingen.

Insgesamt wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erstmals die Möglichkeit bereitgestellt, Elektrolyte zu reinigen und zur Wiederverwendung aufzubereiten. Kernelement der Erfindung ist dabei, daß der Elektrolyt mit einer Wirkoberfläche einer Trenneinheit in Kontakt gebracht wird, die durchlässig ist für die aus dem Elektrolyten zu entfernenden Verunreinigungen. Als Folge des Konzentrationsgradienten zwischen Elektrolyt 1 und Reinigungsflüssigkeit 2, die mit der anderen Wirkoberfläche der Trenneinheit 3 in Kontakt gebracht wird, ergibt sich ein Übergang in Richtung des Pfeils 9 der Verunreinigungen aus dem Elektrolyten 1 in die Reinigungsflüssigkeit 2. Dabei ist vorgesehen, daß für die Dauer des Reinigungsvorgangs die Verunreinigungskonzentration der Reinigungsflüssigkeit 2 geringer gehalten wird als diejenige des Elektrolyten 1.

Um sicherzustellen, daß Reinigungsflüssigkeit und Elektrolyt in stets gleichbleibenden Volumenverhältnissen zueinander stehen, sind zum einen ein Vorratsbehälter 24 sowie zum anderen ein Pufferbehälter 25 vorgesehen. Auf diese Weise wird dafür Sorge getragen, daß die Behälter 11 und 21 stets die gleiche Menge an Elektrolyt 1 bzw. an Reinigungsflüssigkeit 2 aufweisen. Es hat

sich ferner als vorteilhaft herausgestellt, einen Konzentrationsmesser 26 vorzusehen, der die Konzentration an im Elektrolyt 1 befindlichen Verunreinigungen mißt. Eine derartige Konzentrationsmessung kann selbstverständlich auch im Reinigungsflüssigkeits-Kreislauf vorgenommen werden. Die Konzentrationsmessung erlaubt dabei die genaue Einstellung der Prozeßparameter hinsichtlich bestehender Ist-Bedingungen. So können beispielsweise zur Erzielung eines optimierten Reinigungsergebnisses intensive Zustandsgrößen in Abhängigkeit der gemessenen Konzentration geändert und zur Erzielung eines optimierten Reinigungsergebnisses kontinuierlich an den Prozeßablauf angepaßt werden.

Bezugszeichenliste

- 1 Elektrolyt
- 2 Reinigungsflüssigkeit
- 3 Trenneinheit
- 4 Stofftrenneinrichtung
- 5 Ventil
- 6 Pumpe
- 7 Reservoir
- 8 Leitung
- 9 Pfeil
- 10 Elektrolyt-Volumensystem
- 11 Behälter
- 12 Leitung
- 13 Pumpe
- 20 Reinigungsflüssigkeit-Volumensystem
- 21 Behälter
- 22 Leitung
- 23 Pumpe
- 24 Vorratsbehälter
- 25 Pufferbehälter
- 26 Konzentrationsmessung

EPO - Munich
66
29. Aug. 2000Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung eines Elektrolyten, bei dem der Elektrolyt mit einer Wirkoberfläche einer für aus dem Elektrolyten zu entfernende Verunreinigungen durchlässigen Trenneinheit in Kontakt gebracht wird und bei dem eine Reinigungsflüssigkeit bereitgestellt und mit einer anderen Wirkoberfläche der Trenneinheit in Kontakt gebracht wird, wobei für einen Übergang der Verunreinigungen aus dem Elektrolyten in die Reinigungsflüssigkeit die Verunreinigungskonzentration der Reinigungsflüssigkeit zur Aufrechterhaltung eines Triebkraftgradienten zwischen Elektrolyt und Reinigungsflüssigkeit für die Dauer des Reinigungsvorgangs aufrechterhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verunreinigungskonzentration der Reinigungsflüssigkeit unterhalb einer vorgebbaren Sollkonzentration gehalten wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungsflüssigkeit über die Dauer des Reinigungsvorgangs verdünnt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verunreinigungen aus der Reinigungsflüssigkeit entfernt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verunreinigungen chemisch gebunden und aus der Reinigungsflüssigkeit ausgefällt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verunreinigungen aus der Reinigungsflüssigkeit ausgefiltert werden.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt und/oder die Reinigungsflüssigkeit relativ zu ihrer jeweiligen Wirkoberfläche der Trenneinheit bewegt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt und/oder die Reinigungsflüssigkeit in voneinander strömungstechnisch unabhängigen Systemkreisläufen geführt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Systemkreisläufe im Gegenstrom aneinander vorbei geführt werden.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Abhängigkeit des zu erzielenden Reinigungsgrads die intensiven Zustandsgrößen des Elektrolyten und/oder der Reinigungsflüssigkeit über die Dauer des Reinigungsvorgangs variiert werden.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungsflüssigkeit selektiv für bestimmte Stoffe ausgebildet wird.
12. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, gekennzeichnet durch zwei mittels einer für aus dem Elektrolyten zu entfernende Verunreinigungen durchlässigen Trenneinheit strömungstechnisch voneinander getrennt angeordnete Volumenbereiche, wobei der eine Volumenbereich der Aufnahme des zu reinigenden Elektrolyten und der andere Volumenbereich der Aufnahme der Reinigungsflüssigkeit dient.
13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Trenneinheit porös ausgestaltet ist.
14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Trenneinheit eine Hohlfasermembran ist.
15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlfasermembran aus einer Vielzahl nebengeordneter Röhrenelemente gebildet ist.
16. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlfasermembran eine Wabenstruktur aufweist.

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Trenneinheit selektiv für bestimmte Stoffe ausgebildet ist.
18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß der permittierende Massenstrom in Abhängigkeit der Wirkoberfläche der Membran und/oder der Membrandicke einstellbar ist.
19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die den Volumenbereich des Elektrolyten umschließenden Wandungen aus einem Inertmaterial gebildet sind.
20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Volumenbereiche Aufnahmehräume sind.
21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens einer der Volumenbereiche an eine Umwälzeinrichtung angeschlossen ist.
22. Vorrichtung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie Einrichtungen zur Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit in den Volumenbereichen aufweist.
23. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie Einrichtungen zur Einstellung der intensiven Zustandsgrößen des Elektrolyten und/oder der Reinigungsflüssigkeit aufweist.
24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie Einrichtungen zur Einstellung von Temperatur und/oder Druck des Elektrolyten und/oder der Reinigungsflüssigkeit aufweist.
25. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß eine Stofftrenneinheit vorgesehen ist, mittels der Verunreinigungen und Reinigungsflüssigkeit aneinander getrennt werden.

26. Vorrichtung nach Anspruch 23 dadurch gekennzeichnet, daß ein Trennen mittels Destillation, Membrandestillation, Ausfrieren, Absorbieren, Ionenaustausch oder durch andere geeignete Maßnahmen durchgeführt wird.

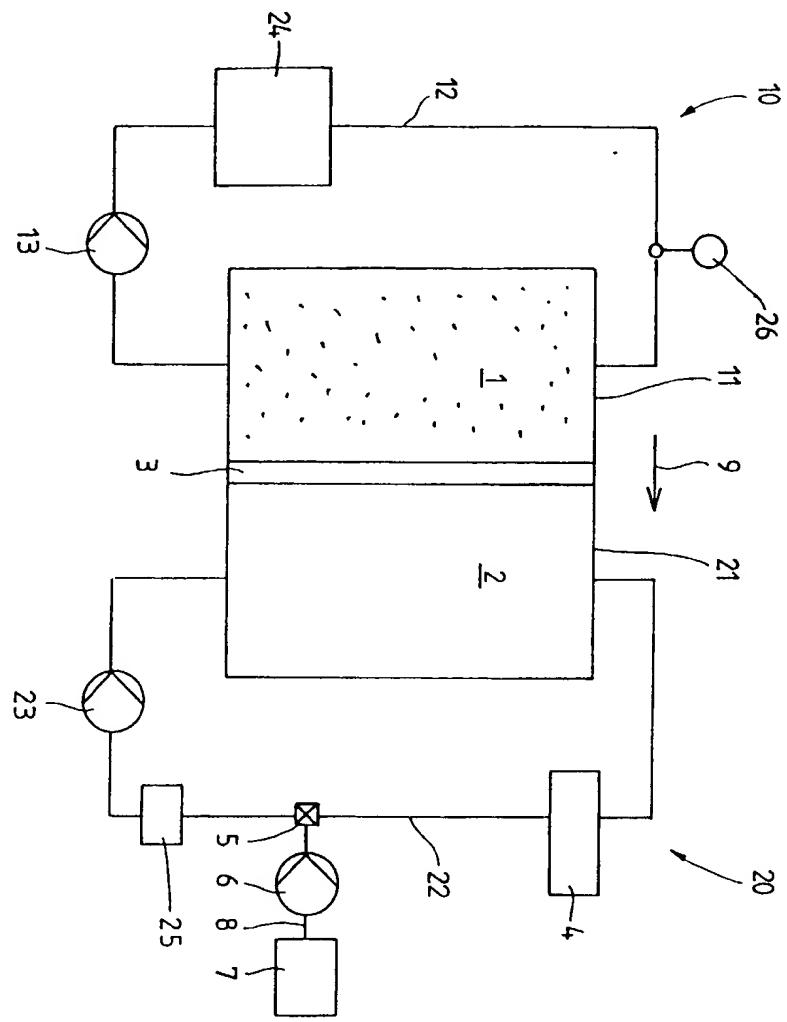
EPO - Munich
66
29. Aug. 2000

Z u s a m m e n f a s s u n g

Um ein Verfahren zur Reinigung eines Elektrolyten bereitzustellen, das insbesondere vor dem Hintergrund einer umweltgerechten Ressourcennutzung eine Wiederverwendung des Elektrolyten ermöglicht und das zur Aufrechterhaltung einer gleichbleibend guten Abscheidungsqualität die Elektrolytzusammensetzung über die Dauer einer Metallabscheidung im wesentlichen konstant hält wird mit der Erfindung vorgeschlagen, ein Verfahren zur Reinigung eines Elektrolyten, bei dem der Elektrolyt mit einer Wirkoberfläche einer für aus dem Elektrolyten zu entfernende Verunreinigungen durchlässigen Trenneinheit in Kontakt gebracht wird und bei dem eine Reinigungsflüssigkeit bereitgestellt und mit einer anderen Wirkoberfläche der Trenneinheit in Kontakt gebracht wird, wobei für einen Übergang der Verunreinigungen aus dem Elektrolyten in die Reinigungsflüssigkeit die Verunreinigungskonzentration der Reinigungsflüssigkeit zur Aufrechterhaltung eines Triebkraftgradienten zwischen Elektrolyt und Reinigungsflüssigkeit für die Dauer des Reinigungsvorgangs aufrecht erhalten wird.

(Fig. 1)

RS/BK/sn



111

EPO - Munich
66
29. Aug. 2000

३०८

1/1

EPO - Munich
66
29 Aug. 2000